

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-316631
(43)Date of publication of application : 15.11.1994

(51)Int.CI. C08G 73/00

(21)Application number : 04-265529 (71)Applicant : TOSOH CORP
YAMAMOTO RYUICHI
(22)Date of filing : 09.09.1992 (72)Inventor : YAMAMOTO RYUICHI
BUN TOKEI

(54) POLYCYCLIC AROMATIC AMINE POLYMER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a new solvent-soluble polymer, excellent in transparency within a visible region and electric conductivity and capable of manifesting the electric conductivity and a method for producing the polymer.

CONSTITUTION: The polycyclic aromatic amine polymer consists essentially of a polycyclic aromatic amine obtained by subjecting a polycyclic aromatic amine compound to the chemical oxidizing polymerization. Furthermore, the method for producing this polymer is provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.10.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-316631

(43)公開日 平成6年(1994)11月15日

(51)Int.Cl.
C 0 8 G 73/00

識別記号
N T B

序内整理番号
9285-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全12頁)

(21)出願番号 特願平4-265529

(22)出願日 平成4年(1992)9月9日

(71)出願人 000003300
東ソー株式会社
山口県新南陽市開成町4560番地
(71)出願人 000179878
山本 隆一
神奈川県横浜市緑区荏田南四丁目26番18号
(72)発明者 山本 隆一
神奈川県横浜市緑区荏田南4丁目26番18号
(72)発明者 文 斗敬
神奈川県横浜市緑区権が丘28-4 グリーンヒルハウスB-5号

(54)【発明の名称】 多環式芳香族アミン重合体及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 溶媒可溶型でかつ可視領域の透明性、導電性に優れた新規な導電性を発現する重合体及びその製造方法を提供する。

【構成】 多環式芳香族アミン化合物を化学的に酸化重合することにより得られる多環式芳香族アミンを主成分とする多環式芳香族アミン重合体及びその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多環式芳香族アミン化合物を化学的に酸化重合することにより得られる多環式芳香族アミンを主成分とすることを特徴とする多環式芳香族アミン重合体。

【請求項2】 多環式芳香族アミン化合物がアミノナフタレン類、アミノアントラセン類又はアミノキノリン類のいずれかから選ばれたものであることを特徴とする請求項1記載の多環式芳香族アミン重合体。

【請求項3】 多環式芳香族アミン化合物を酸化剤により化学的に酸化重合させることを特徴とする請求項1に記載の多環式芳香族アミン重合体の製造方法。

【請求項4】 酸化剤が過酸化物であり、かつ、遷移金属触媒共存下で行うことを特徴とする請求項3に記載の多環式芳香族アミン重合体の製造方法。

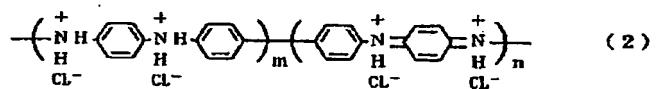
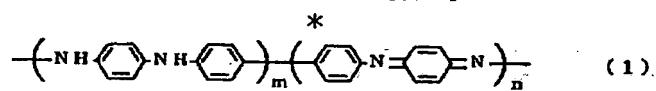
【請求項5】 多環式芳香族アミン化合物を化学的に酸化重合させるとときにアルコールを反応溶媒に添加することを特徴とする請求項3又は請求項4に記載の多環式芳香族アミン重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は多環式芳香族アミン化合物を酸化重合することにより得られる多環式芳香族アミンを主構成要素とする溶媒可溶型かつ可視領域の透明性に優れた新規な導電性を発現する多環式芳香族アミン重合体及びその製造方法に関するものである。

【0002】



そのため、ポリアニリンの重合方法に関する研究が脚光を浴び盛んに検討されている所以である。この重合物を製造する方法として、電気化学的酸化重合法と化学的酸化重合法の二つに大別される。電気化学的酸化重合法とは電極上又は電極にアニオン性高分子等を被覆した後に電気化学反応を利用して導電性重合膜を形成する方法で、例えば、特開平4-139214号があげられる。化学的酸化重合法とは有機溶媒又は水溶液中にモノマーと酸化剤、酸性物質の存在下で重合を行う方法で、例えば、特表平3-505892号があげられる。

【0005】一方、多環式芳香族アミン化合物の製造例としては、ナフチルアミンの電気化学的酸化重合例が報告されているにすぎない。例えば、Electrochim. Acta Vol 32, pp 1223 (1987), J. chem. Soc. Jpn Vol 111, p 2038 (1987), J. electroana

* 【従来の技術】 ピロール、チオフェン、アニリン等のヘテロ原子を含む五員環構造物又は芳香環構造物を重合して得られる重合体は導電性材料として好適なため、近年盛んに研究が進められている。これらの重合物は一般にドーピング量を変えることにより導電率を自在にコントロールできるため、各種センサー、一次電池、二次電池、帯電防止剤等への用途が検討されている。また、最近特に、透明タッチスイッチ、液晶表示素子、エレクトロルミネッセンス等のディスプレーに使用されている透明導電性基材中の導電層への該重合物の応用が盛んに検討されるようになってきた。

【0003】一般に、ピロール、チオフェン、アニリン等の重合体は主鎖に沿って連続するπ共役系を有する構造から成り立っている。ただ、これらの化合物自身はほとんど導電性を示さず、ドーピングすることによって、初めて導電性を発現する。特に、アニリンは化学的な安定性及びドーピング、脱ドーピングの繰り返しに対する可逆的な安定性、さらに、電気電導度の点で、他の導電性有機材料、例えば、ポリピロール、ポリチオフェン等より優れている。その理由は、酸化型ポリアニリンの脱ドーピング状態（下記一般式（1））、酸化型ポリアニリンの酸によるドーピング状態（下記一般式（2））のようにドーピング時に容易に正電荷キャリアを有するキノン構造を取り得るためと推定されている。

【0004】

【化1】

1. Chem. Vol 125, pp 459 (1981)、ジアミノナフタレンの例では特開平2-124938号があげられる。

【0006】以上述べてきたように、多環式芳香族アミン化合物（含多環式複素環アミン化合物）を用いた化学的酸化重合例の報告はまだない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 一般に、導電性樹脂は溶媒に溶解しにくく、キャスト法によるフィルム形成が困難で、溶媒に溶解しやすい樹脂は導電性が劣るとの問題点がある。さらに、導電性が高い樹脂は一般に可視領域での透明性が劣るとの問題も生じる。また、電解重合法は比較的簡便な方法で導電性樹脂基盤を作ることはできるが、フィルム形成面が電極表面に限定されるため、大面積のフィルムを得ることは困難な上に電解酸化法のため製造コストが高くつくとの問題点がある。そこで、

溶剤可溶型の導電性樹脂を製造する方法が盛んに検討されている。例えば、チオフェン、ピロールの3位に長鎖アルキル基を導入した導電性樹脂 (Synth. Metals, Vol 18, pp 229 (1987)) が提案されている。または、アニリンをピロ硫酸アンモニウムで酸化すると可溶型のポリアニリン (Polym. Prepr., Vol 38, pp 638 (1989)) が得られるとの報告とか、アニリンのオルト位にメトキシ基を導入すると、可溶型ポリアニリン (Synth. Metals, Vol 25, pp 235 (1988)) が得られるとの報告もある。ただ残念ながら透明性は満足いくものではない。一方、イソチアナフテンを電解重合することにより、ドープの状態で可視領域で透明な導電性樹脂 (Bull. Amer. Phys. Soc., Vol 30, pp 607 (1985)) が得られるとの報告もある。

【0008】以上説明してきたように、溶媒可溶型でかつ可視領域で透明性に優れた導電性樹脂の開発報告はまだない。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、重合物の化学的な安定性及び可逆的な安定性に優れた面を生かす目的で、芳香族アミン化合物に着目し、かつ溶媒に可溶、高い導電性、可視領域での透明性に優れた導電性樹脂の開発を目指して、鋭意検討した結果、多環式芳香族アミン化合物を化学的に酸化重合することにより本目的を達成できることを見出した。

【0010】すなわち、本発明は、多環式芳香族アミン化合物を化学的に酸化重合するという簡単な操作で溶媒に可溶、高い導電性、可視領域での透明性に優れた新規な導電性を発現する多環式芳香族アミン重合体及びその製造方法に関するものである。

【0011】以下に本発明をさらに詳細に説明する。

【0012】本発明における多環式芳香族アミン重合体は、多環式芳香族アミン化合物を化学的に酸化重合することにより得られる多環式芳香族アミンを主成分とするものである。

【0013】本発明で用いられる多環式芳香族アミン化合物としては、例えば、1-アミノナフタレン、2-アミノナフタレン等のアミノナフタレン類、1-アミノアントラセン、2-アミノアントラセン、5-アミノアントラセン等のアミノアントラセン類、2-アミノキノリン、3-アミノキノリン、1-アミノイソキノリン、3-アミノイソキノリン等のアミノキノリン類、アミノアクリジン、アミノキナリジン等があげられる。もちろん、より一層生成樹脂の溶解性を向上させる目的で芳香環に炭素数1~20のアルコキシ基を導入した化合物を使用してもよい。

【0014】本発明における多環式芳香族アミン重合体は、多環式芳香族アミン化合物を酸化剤により化学的に

酸化重合させることにより、すなわち、上述の多環式芳香族アミン化合物を反応溶媒に溶解後、酸化剤を添加することで簡単に製造することができる。さらに、重合反応をスムーズに進めるために、プロトン酸を添加することが好ましい。

【0015】ここで用いる反応溶媒としては特に制限するものではないが、上記のアミン化合物（モノマー）を溶解させるものが望ましく、特に酸性の水溶性溶媒を用いることが望ましく、さらに目的のモノマー、プロトン酸、酸化剤を溶解させるため水と有機溶媒の混合物がよい。この時の有機溶媒は上述の各化合物を沈殿させない有機溶媒であれば特に限定するものではないが、例えば、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、テトラハイドロフラン、ジオキサン、ジブチルエーテル等のエーテル類、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、酢酸のような水溶性の弱酸等があげられる。水と有機溶媒の混合比は特に限定するものではないが、水に添加する有機溶媒の目安はモノマー、生成物及びその他の添加物が溶解する程度が好ましい。

【0016】さらに、導電率を低下させずに高い透明性の重合体を得るにはアルコール、例えば、メタノール、エタノール、イソ（またはn）プロパノール等アルコール類を加えるとよい。アルコール類の添加量は特に限定するものではないが全反応溶媒の5体積%から30体積%の添加が最も好ましい。

【0017】本発明で用いられるプロトン酸としては、酸解離定数 pK_a が3.5以下であれば特に限定するものではない。例えば、塩酸、硫酸、硝酸、過塩素酸、フッ化水素酸等の無機酸、ベンゼンスルфон酸、トルエンスルfonyl酸、メタンスルfonyl酸、エタンスルfonyl酸、ポリスチレンスルfonyl酸、コンドロイチン硫酸、トリフルオロ酢酸等の有機酸があげられる。これらの添加量としては用いる酸化剤の種類に依存するが一般に、酸化剤の2倍当量以上、好ましくは2~4倍当量の範囲内で用いるとよい。

【0018】本発明で用いられる酸化剤は、一般に使用される二酸化マンガン、過酸化水素、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、ピロ硫酸アンモニウム、重クロム酸カリウム、重クロム酸ナトリウム、過塩素酸鉄、塩化第二鉄などがあげられるが、過酸化水素を用いるのが生成した樹脂の溶媒への溶解性の点及び価格が安い点、さらには粗生成重合物中に多量の金属化合物が含まれることがない点でより好ましい。酸化剤の添加量はモノマーの1モル以上あればよく、好ましくは1~1.3モルである。

【0019】本発明で酸化剤が過酸化水素である場合、反応溶媒に遷移金属触媒を添加する必要がある。このような遷移金属触媒としては、鉄、銅、クロム、コバルト、ニッケル等の金属又はこれらの化合物が好ましく、特に、鉄(II)化合物、鉄(III)化合物、銅(I)

1) 化合物のようにカタラーゼ活性、フェントン試薬活性を示すものが望ましい。遷移金属触媒は、通常、酸化剤の0.5モル%から5モル%添加される。

【0020】本発明においてモノマーを用いた化学的酸化重合により重合体を製造する一例を以下に述べる。

【0021】まず、所定量の水及び必要に応じて有機溶媒を混合後、モノマーを所定量いれ良く攪拌し、次に、必要があればアルコールを添加する。上述で説明したようにより透明性に優れた導電性を発現する重合体を得たいときのみアルコールを添加すればよい。引き続いて、プロトン酸をいれ、良く攪拌をした後、再度必要に応じて有機溶媒を初期と同重量程度添加する。ここで、分割して有機溶媒を入れる理由はより高い導電性の樹脂を得るためにある。もちろん、用いるモノマーによっては初期一回だけで高い導電率の樹脂が得られる場合は分割して入れる必要はない。次に、遷移金属、酸化剤との順に添加して、所定の温度で重合を行う。このときの重合温度は100°C~-80°Cの範囲であればよいが、40°C~0°Cの範囲が取扱い上最も好ましい。重合反応を停止するため、氷水で反応液を洗浄、引き続き、有機溶媒で洗浄を行い、最後に乾燥させることで重合体を得ることができる。

【0022】本発明においては、上記酸化重合により製造した重合体を化学的還元、電気化学的に還元又は還元せずに直接脱ドーピングした後、必要に応じて化学酸化又は電解酸化により酸化すると共にドーピングを行うことにより高い導電性を発現させることができる。化学的還元に使用する還元剤としては、ヒドラジン、抱水ヒドラジン、フェニルヒドラジン等のヒドラジン類、水素化リチウムアルミニウム、水素化ホウ素ナトリウム等の水素化金属等をあげることができる。化学還元剤は、通常、重合体の1窒素原子当たり1~10モル使用されるが、必ずしもこれに限定されるものではない。

【0023】脱ドーピングを行うには、ドーバントとしてのプロトン酸を塩基性物質にて中和すればよい。このような塩基性物質は、特に限定されるものではないが、好ましくは、アンモニア水、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等の金属水酸化物が用いられる。ここで用いられる酸化剤としては該重合体を酸化するに充分な酸化力を有し、かつ、電子受容性を有しているればいざれの化合物でも用いることはできる。例えば、塩素、臭素、よう素、フッ素等のハロゲン類、五フッ化ヒ素、五フッ化アンチモン、三フッ化硼素、三塩化硼素、塩化第二鉄、塩化第二スズ、四塩化チタン、塩化亜鉛、塩化第二銅等のルイス酸類、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カリウム等の塩類等があげられる。

【0024】また、ドーピングを行わせるための酸としては、塩酸、硫酸等の強酸類、メタンスルфон酸、エタンスルфон酸、ベンゼンスルfon酸、トルエンスルfon酸等の有機スルfon酸類があげられる。ま

た、ポリスチレンスルfon酸、ポリビニルスルfon酸、ポリアリルスルfon酸等の高分子プロトン酸も使用することができる。

【0025】以下に一例として、導電性フィルムの製法を述べる。

【0026】まず、本発明の重合体を溶媒に溶解する。このとき用いる溶媒は重合体を溶解させやすい溶媒であれば特に限定するものではない。例えば、DMF、DMSO、NMP等の極性溶媒、アンモニア、苛性ソーダ等のアルカリ水溶液、蟻酸、塩酸、硫酸等の酸性水溶液等があげられる。この時、溶解性を増すため、塩化リチウム等の塩類を溶媒に添加、さらに、塗布特性を向上させるために界面活性剤等を添加してもよい。続いて、基板に塗布する。塗布方法としてはスピン塗布でもロールコーティング法、印刷法、キャスト法等いずれの方法でもよい。塗布後、溶媒を飛ばしてフィルムを乾燥させる。この後、得られたフィルムを酸性溶液中に浸漬する方法や気相で塩酸等の酸と接触させる方法によりドーピングして導電性を高める。また、該重合体がポリアニリンにおけるロイコエマラルディン型重合体類似の-NH-基を多く含む還元体として得られている場合には、フィルム形成以前又はフィルム形成後に上記の酸化剤と反応させることにより共役系の発達した主鎖構造を形成せしめ、さらにドーピングにより導電性を高めることができる。

【0027】その他に、評価の方法として、重合体を圧縮(例えば、500kg/cm²の圧力で圧縮)した後、上記と同様の方法でドーピングしても導電性は発現する。ただ、一般的に、この場合の導電性は、上記のようにフィルムにした場合に比べて劣るものである。

【0028】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0029】実施例1

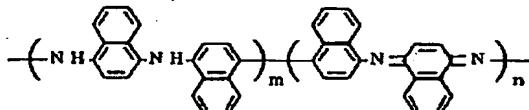
攪拌装置付きの200mlの三方コック付きフラスコにアセトニトリル15ml、水60ml、精製した1-アミノナフタレン0.54gを入れ、良く攪拌したのち、恒温槽にて、温度を30°Cにコントロールし、引き続き、濃硫酸2.9ml、再度アセトニトリルを15ml、FeSO₄·7H₂Oを20mg、過酸化水素水(31%品)0.5mlをこの順に加え、40時間反応を行った。次に反応停止及び不純物除去を目的として、氷水中に重合体を沈殿させ濾別し、その重合体をメタノール中で3~4時間攪拌洗浄・濾別後、アンモニア水中で3~4時間攪拌洗浄後濾別し、引き続き再度メタノール中で洗浄との操作を行って、重合体を精製した。その後、真空乾燥を行って重合体を得た。収率は85%であった。

【0030】DMFに臭化リチウムを10mmol溶解した溶液を溶離液としてGPC測定を行ったところ、この得られた重合体の分子量は重量平均分子量で4.3×

10^3 gr/mol (ポリスチレン換算値)、分散度 (M_w/M_n) 1.42 であった。この重合体の ^{13}C NMR を測定すると図 1 に示すようにモノマーの C_1 及び C_4 に由来するピークが消え、図 2 の赤外吸収スペクトルで 760 cm^{-1} に強い面外変角振動の吸収が見られた。また、図 3 に示す ^1H NMR では環中のプロトンと NH のプロトンの積分比が 17:1 であった。このことは、本重合体が下式の構造を取っていることを示すものである。

【0031】

【化2】



この重合体を NMP 溶媒に $7.0 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ の濃度になるように溶解した後、1cmセルを用いて吸光特性を測定すると、図 4 に示すように 295 nm に吸収極大があり、吸光係数 ϵ は DMF 溶媒中で $7140 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であった。また、図 4 より 400 nm ~ 700 nm の範囲内に吸収ピークがなく、かつ吸収が小さいことから、本重合体は可視領域において透明性に優れていることが理解できる。さらに、本重合体の溶解性を調べたところ、DMF、DMSO、NMP 等の極性有機溶媒及び硫酸、蟻酸に良く溶け、クロロフォルム、THF に若干溶解することがわかった。また、赤外スペクトル用成型器を用いて本重合体に 500 kg/cm^2 の圧力を加えて成型体を作り、 35% 塩酸溶液中に 12 時間浸漬した後、この成型体の電気伝導度を測定したところ、 $3.8 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ の値を示した。また、ヨウ素の雰囲気に 12 時間晒した成型体の場合の電気伝導度は $2.4 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ と良好な電気伝導性を示した。

【0032】実施例 2

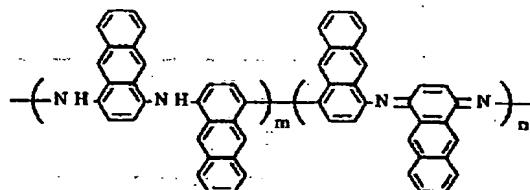
攪拌装置付きの 200 ml の三方コック付きフラスコにアセトニトリル 15 ml 、水 76 ml 、精製した 1-アミノナフタレン 0.54 g を入れ、引き続いでメタノール 15 ml 添加後良く攪拌し、恒温槽にて、温度を 30°C でコントロールし、さらに、濃硫酸 2.9 ml 、再度アセトニトリルを 15 ml 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{ H}_2\text{O}$ を 20 mg 、過酸化水素水 (31%品) 0.5 ml をこの順に加え、40時間反応を行った。次に反応停止及び不純物除去を目的として、冰水、メタノール、アンモニア水、メタノールで実施例 1 と同様の精製を行い、真空乾燥を行って重合体を得た。収率は 82% であった。実施例 1 と同様の条件で可視領域の吸光の測定及びヨウ素ドーピング後の電気伝導性の測定を行った。その結果、図 5 の吸光特性から可視領域での透明性が優れていることがわかった。電気伝導度は $2.6 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ と

良好な結果が得られた。

【0033】実施例 3

攪拌装置付きの 300 ml の三方コック付きフラスコにアセトニトリル 80 ml 、水 80 ml 、精製した 1-アミノアントラセン 0.27 g を入れ、良く攪拌したのち、恒温槽にて、温度を 30°C にコントロールし、さらに、濃硫酸 0.68 ml 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{ H}_2\text{O}$ を 10 mg 、過酸化水素水 (31%品) 0.22 ml をこの順に加え、22時間反応を行った。次に反応停止及び不純物除去を目的として、冰水、メタノール、アンモニア水、メタノールと実施例 1 と同様の精製を行い、真空乾燥を行って重合体を得た。収率は 92.5% であった。

【0034】実施例 1 と同様の測定条件で分子量測定を行ったところ、この得られた重合体の分子量は重量平均分子量で $5.6 \times 10^3 \text{ gr/mol}$ (ポリスチレン換算値)、分散度 (M_w/M_n) 1.23 であった。この重合体の ^{13}C NMR を測定すると図 6 に示すようにモノマーの C_1 及び C_4 に由来するピークが消え、 ^1H NMR では環中のプロトンと NH のプロトンの積分比が 16:1 (90 MHz) であった。このことは、本重合体が下記式の構造を取っていると推定される。

【0035】
【化3】

30 この重合体の窒素雰囲気下での熱分解特性を指差熱分析機 ($10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度) で測定したところ 250°C 付近から重量の減少が始まったが、 900°C まで昇温しても重量減少は高々 22% と本発明の重合体は耐熱性に対しても優れた特性を示すことがわかった。

【0036】この重合体を NMP 溶媒に $5.8 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ の濃度になるように溶解した後、実施例 1 と同様の方法で可視領域の吸光特性を測定すると、図 7 に示すように 290 nm 、 300 nm 、 330 nm 、 350 nm に吸収極大が見られるが、 400 nm ~ 700 nm の範囲内に吸収ピークがなく、かつ吸収が小さいことから、本重合体は可視領域において透明性に優れていることが理解できる。さらに、本重合体の溶解性を調べたところ、DMF、DMSO、NMP 等の極性有機溶媒及び蟻酸に良く溶け、クロロフォルム、THF に若干溶解することがわかった。

【0037】実施例 4~6
攪拌装置付きの 100 ml の三方コック付きフラスコに水 50 ml 、精製した 5-アミノキノリン 0.72 g を入れ、良く攪拌したのち、恒温槽にて、温度を 30°C

にコントロールし、表1に示す条件で重合を行った後、
冰水中に重合体を沈殿させ、その重合体を数時間メタノ
ール中で洗浄後、真空乾燥を行って重合体(a)を得
た。反応収率が低いため、冰水中から濾別した濾過液中*

*に再度過酸化水素水を添加して1日放置後、同様の洗浄
・乾燥方法を用いて重合体(b)を得た。

【0038】

【表1】

実施例	キノリン*1 g	溶媒(水) ml	硫酸 mmol	硫酸鉄*2 mg	過酸化水素*3 mmol	重合時間 hr	收率 %	分子量 g/mol
4	0.72	100	8	20	3.15	2.5	14	4.5×10^3
	a法				3.15	2.4	14	
5	0.72	400	5	40	1.60	2.5	6	4.5×10^3
	b法				1.60	2.4	34	
6	0.72	100	5	80	6.00	2.5	40	4.0×10^3
	a法				6.00	2.4	0	
b法								4.0×10^3

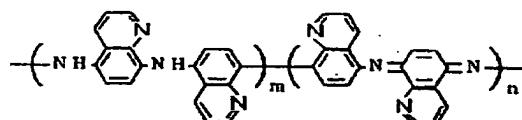
1: キノリンと: *2: FeSO₄ + 7H₂O *3: 31%濃度の水溶液品



本重合体も¹³C NMR及び¹H NMRより下記式の構造をしているものと推定される。

【0039】

【化4】



この重合体をDMF溶媒に 9.1×10^{-5} mol/1 の濃度になるよう溶解した後、実施例1と同様の方法
50 で可視領域の吸光特性を測定すると、図8に示すように

285 nmに吸収極大が見られるが、400 nm～700 nmの範囲内に吸収ピークがなく、かつ吸収が小さいことから、本重合体は可視領域において透明性に優れていることがわかる。さらに、本重合体の溶解性を調べたところ、DMSO、NMP等の極性有機溶媒及び塩酸、塩酸、硫酸、アンモニア水、苛性ソーダ水溶液に良く溶けDMFに若干溶解することがわかった。

【0040】実施例7～9

攪拌装置付きの200 mlの三方コック付きフラスコに*

*アセトニトリル10 ml、水100 ml、精製した5-アミノイソキノリン0.6 g rを入れ、良く攪拌したのち、恒温槽にて、温度を30°Cにコントロールし、表2に示す条件で重合を行った。次に反応停止及び不純物除去を目的として、氷水中に沈殿させ、メタノール中で数時間洗浄を行い、次にアンモニア水に再溶解後、アセトンに再沈殿させ、真空乾燥を行って重合体を得た。

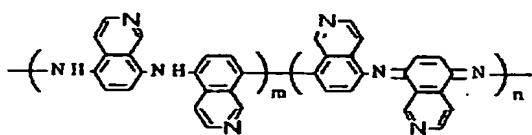
【0041】

【表2】

実施例	キノリン*1 g r	溶媒 ml	硫酸 mmol	硫酸鉄*2 mg r	過酸化水素*3 mmol	重合時間 h	收率 %	分子量 g/mol
7	0.60	H ₂ O 100 CH ₃ CN 10	4	80	5.4	1.8	16	3.4 × 10 ³
8	0.60	H ₂ O 100 CH ₃ CN 10	12	80	5.4	2.4	12	3.3 × 10 ³
9	0.60	H ₂ O 27.5	4	10	5.0	2.4	25	6.7 × 10 ³

*1:キノリンとは

*2:FeSO₄・7H₂O *3:31%濃度の水溶液



本重合体も¹³C NMR及び¹H NMRより下記式の構造をしているものと推定される。

【0042】

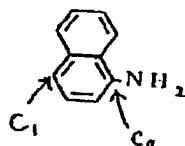
【化5】

本重合体の溶解性を調べたところ、DMF、DMSO、NMP等の極性有機溶媒及び蟻酸、アンモニア水、苛性ソーダ水溶液に良く溶けメタノール、エタノール、THF、硫酸、塩酸に若干溶解することがわかった。また、DMFに臭化リチウム10mmol／1溶解させると本発明の重合体はより一層溶解性を増すことがわかった。

【0043】

【発明の効果】以上説明したように、本発明による重合体は溶剤可溶型でかつ可視領域での透明性に優れ、さらに、ドーピング、脱ドーピングが安定的かつ可逆的に行い得る構造を有しているため、各種センサー、一次電池、二次電池、透明導電性基盤中の導電層等の材料に好適である。さらに、本発明の重合体は化学的酸化重合という簡単な操作で導電性を発現する重合体を製造することが可能ため、安価に製造でき工業的価値も大きい。

【図面の簡単な説明】



* 【図1】1-アミノナフタレン（モノマー）及び該重合体の¹³C NMRチャートを示した図。

【図2】1-アミノナフタレンの重合体の赤外吸収スペクトルを示した図。

【図3】1-アミノナフタレンの重合体の¹H NMRチャートを示した図。

【図4】1-アミノナフタレンの重合体の分光チャートを示した図。

【図5】反応溶媒にアルコールを添加した時の1-アミノナフタレンの重合体の分光チャートを示した図。

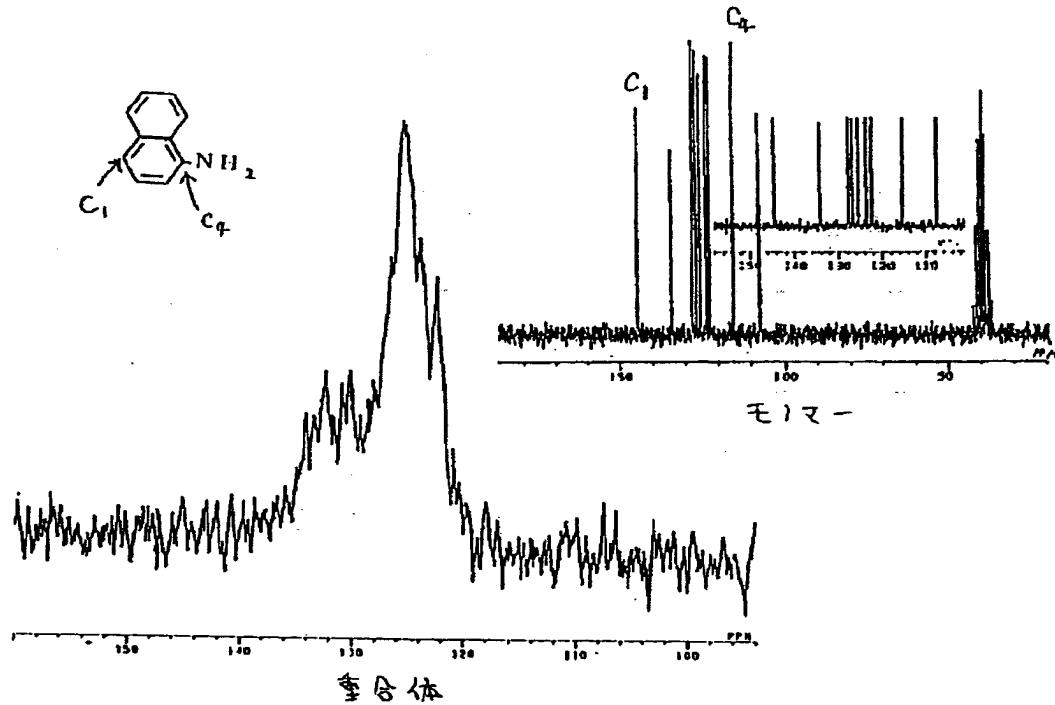
【図6】1-アミノアントラセン（モノマー）及び該重合体の¹³C NMRチャートを示した図。

【図7】1-アミノアントラセンの重合体の分光チャートを示した図。

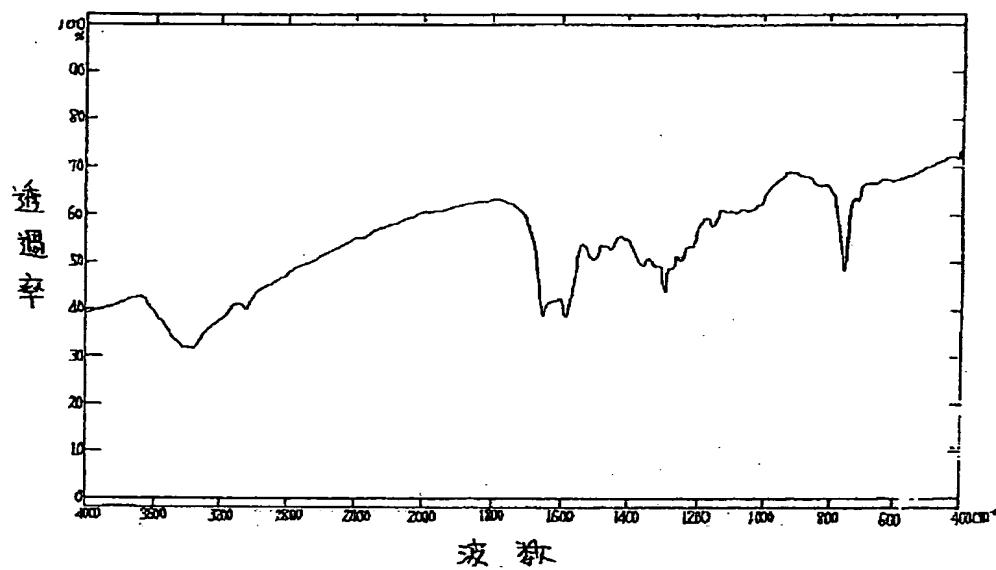
【図8】5-アミノキノリンの重合体の分光チャートを示した図。

* 示した図。

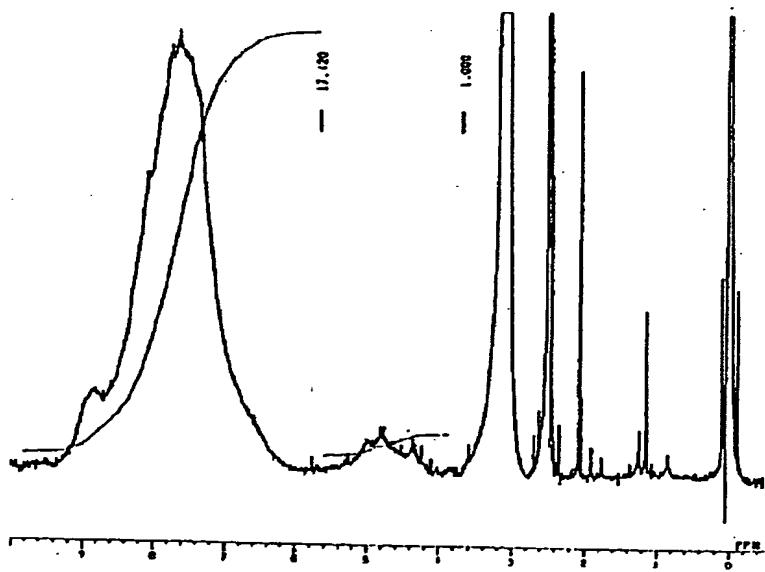
【図1】



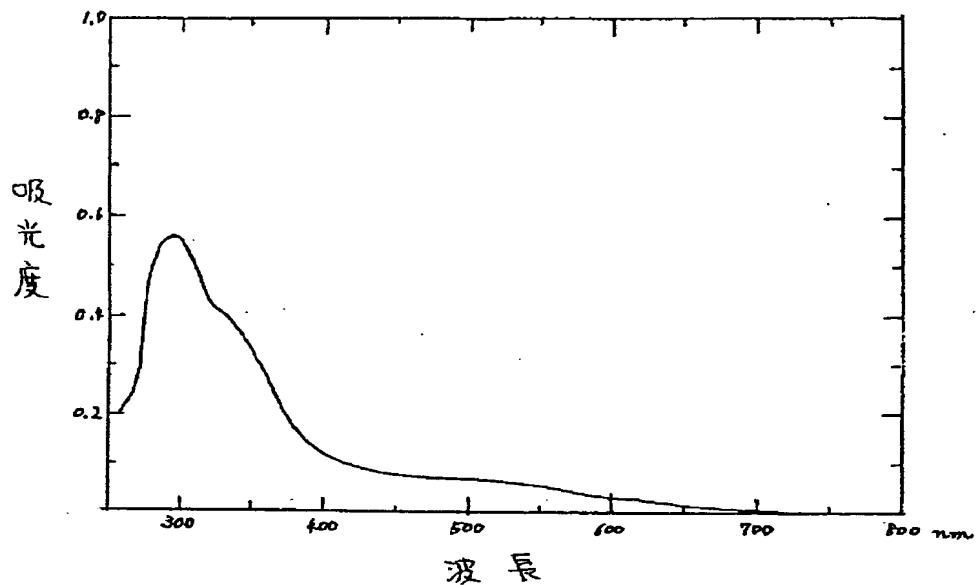
【図2】



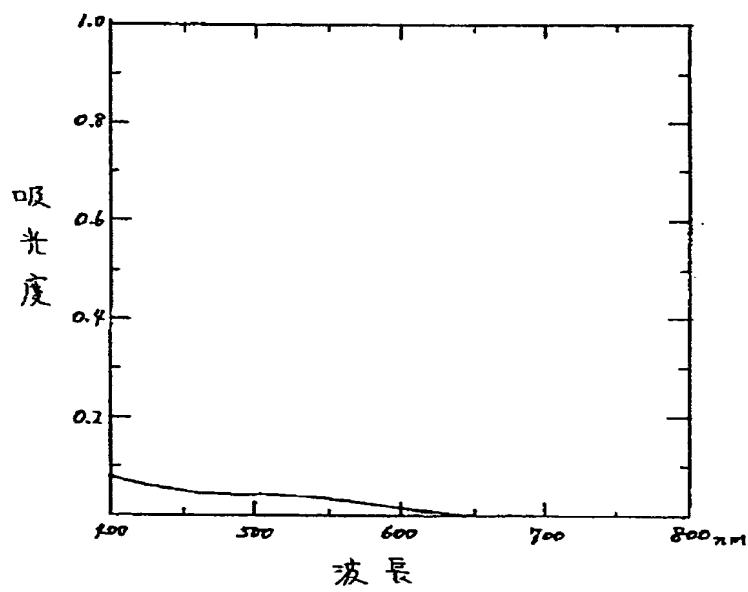
【図3】



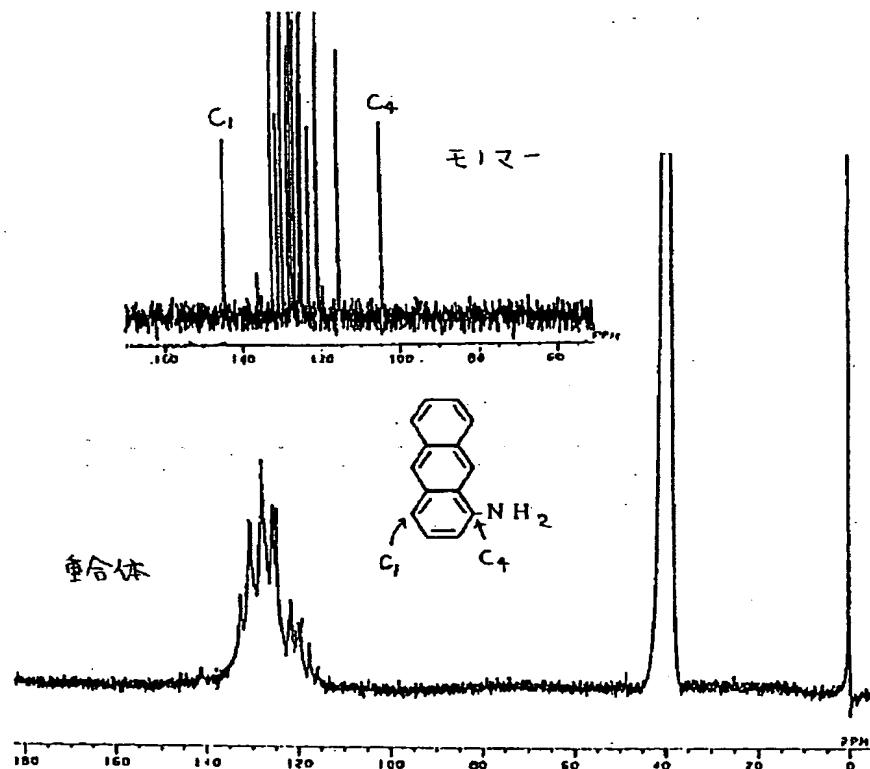
【図4】



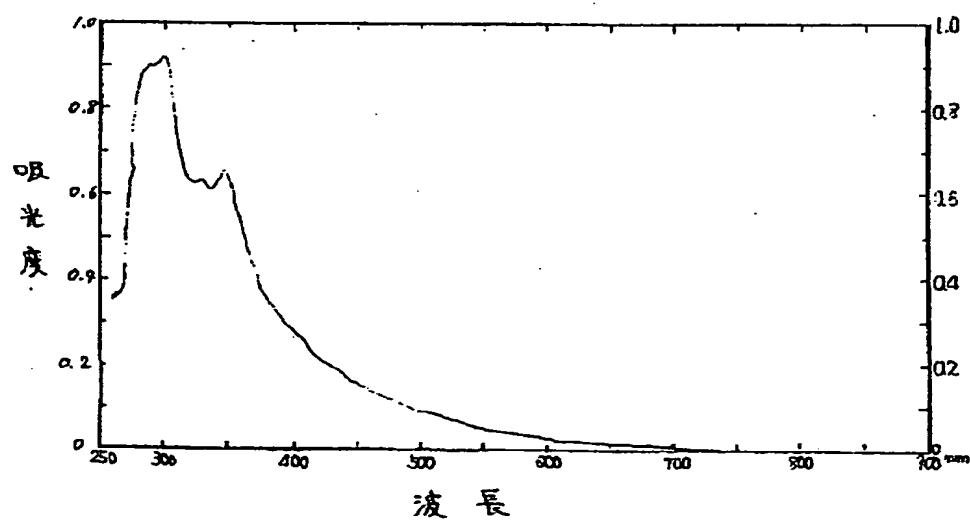
【図5】



【図6】



【図7】



【図8】

